



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 080 957
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 82420165.1

⑮ Int. Cl.³: C 07 C 69/34
C 07 C 67/38, C 07 C 69/42
C 07 C 69/44

⑭ Date de dépôt: 26.11.82

⑯ Priorité: 01.12.81 FR 8122613

⑰ Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

⑰ Date de publication de la demande:
08.06.83 Bulletin 83/23

⑱ Inventeur: Jenck, Jean
2, rue Lakanal
F-69100 Villeurbanne(FR)

⑲ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑲ Mandataire: Varniere-Grange, Monique et al,
RHONE-POULENC RECHERCHES Centre de Recherches
de Saint-Fons Service Brevets B.P. 62
F-69190 Saint-Fons(FR)

⑳ Procédé de préparation de diesters saturés linéaires.

㉑ Le présent procédé a trait à la préparation de diesters saturés linéaires par réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool sur des esters α,β -insaturés, en présence de cobalt et d'une base azotée tertiaire.

Le procédé convient notamment à la préparation d'adipates d'alkyle à partir de pentène-2 oates d'alkyle.

EP 0 080 957 A1

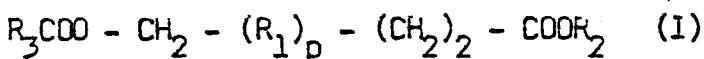
PROCEDE DE PREPARATION DE DIESTERS SATURES LINEAIRES

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de diesters saturés linéaires par carbonylation d'ester(s) α , β -insaturé(s), c'est-à-dire par réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool sur lesdits esters insaturés.

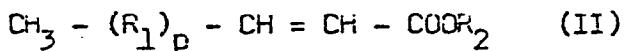
La présente invention a plus spécifiquement pour objet un procédé de préparation d'acipates d'alkyles par carbonylation de pentène-2 ouates d'alkyle.

Il est bien connu, d'après le "Bulletin of the Chemical Society of Japan", vol. 46, 1973, pages 526 et 527, qu'on obtient un mélange renfermant des diesters d'alkyles et notamment, un acipate d'alkyle, en faisant réagir du monoxyde de carbone et un alcool sur un pentène-3 ouate d'alkyle, sous haute pression et à température élevée, en présence de cobalt carbonyle et d'une base azotée hétérocyclique et aromatique. Cependant le développement à l'échelle industrielle d'une telle technique, dont l'intérêt de principe n'est pas contesté, est largement compromis par son manque d'efficacité.

Il a maintenant été trouvé qu'il est possible de préparer, avec une efficacité accrue, des diesters linéaires de formule :



par réaction, en phase liquide, du monoxyde de carbone et d'un alcool (R_3OH) sur un ester α , β -insaturé de formule :



dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkyliène, ayant au maximum 20 atomes de carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,

- R_2 représente un radical alkylé comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle,

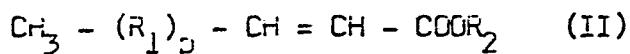
- p est égal à zéro ou à un,

et - R_3 à la signification donnée pour R_2 , R_3 et R_2 pouvant par ailleurs être identiques ou différents, en présence d'un catalyseur

métallique, choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les

composés ou cobalt, et d'une base azotée tertiaire.

Selon le présente procédé on fait donc réagir au monoxyde de carbone et un alcool sur un ester α , β -insaturé de formule :



05 dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkylène, ayant au maximum 20 atomes de carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,
- R_2 représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle,
- 10 et - p est égal à zéro ou à un.

De préférence p est égal à 1 ; R_1 est avantagéusement un radical $-(\text{CH}_2)_n-$, n étant un entier supérieur ou égal à 1 et 15 inférieur ou égal à 6, pouvant comporter 1 à 2 substituants méthyle ; R_2 est plus particulièrement un radical alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone.

Parmi les esters α , β -insaturés, matières de départ du présent procédé, les pentène-2 oates d'alkyles revêtent un intérêt tout 20 particulier, car ils permettent d'accéder efficacement aux adipates d'alkyles, intermédiaires de l'acide adipique. La demanderesse a trouvé de manière tout à fait inattendue que les esters α , β -insaturés sont particulièrement réactifs dans le procédé en cause, tout en permettant d'accéder au diester saturé linéaire correspondant avec une sélectivité 25 remarquable.

Le présent procédé nécessite la mise en œuvre d'un alcool de formule R_3OH , R_3 ayant la signification donnée précédemment.

A titre d'exemples d'alcools utilisables dans le cadre du présent procédé on peut citer le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 30 n-propanol, le tertiodutanol, le n-nexanol, le cyclohexanol, l'éthyl-2 hexanol-1, le dooécanol-1, l'éthylène glycol, l'hexanediol-1,6, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique et le phénol.

On utilise de préférence un alcool ayant au maximum 4 atomes de carbone ; le méthanol et l'éthanol conviennent bien à la mise en 35 œuvre du présent procédé.

On peut engager l'alcool et l'ester α , β -insaturé en quantités stoechiométriques. Cependant on utilise de préférence un excès d'alcool, dans la proportion de 1 à 10, ou encore mieux, de 2 à 5 moles d'alcool par mole d'ester α , β -insaturé.

05 La réaction est conduite en présence d'un catalyseur métallique choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les composés du cobalt. N'importe quelle source de cobalt susceptible de réagir avec le monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel pour donner *in-situ* des complexes carbonyles du cobalt peut être utilisée dans le cadre du présent procédé.

10 Les sources typiques de cobalt sont par exemple le cobalt métallique finement divisé, des sels inorganiques tels que le nitrate ou le carbonate de cobalt, des sels organiques en particulier des carboxylates. Peuvent également être employés les cobalt-carbonyles ou hydrocarbonyles ; le dicobaltoctacarbonyle convient bien à la mise en 15 œuvre du présent procédé.

Le rapport molaire entre l'ester α , β -insaturé et le cobalt est en général compris entre 10 et 1000. Ce rapport est avantageusement fixé à une valeur comprise entre 20 et 300.

20 Le procédé selon la présente invention nécessite également la présence d'une base azotée tertiaire dont le pK_a est compris entre 3 et 10.

La demanderesse préconise l'utilisation d'hétérocycles azotés formés de 5 à 6 chainons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou alcoxy ayant au maximum 4 atomes de 25 carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas échéant être soudués à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles.

30 Convient plus particulièrement à la mise en œuvre du présent procédé les hétérocycles azotés à 6 chainons, de pK_a compris entre 4 et 7, notamment la pyridine, la picoline-4, l'isoquinoléine, la lutidine-3,5 et la lutidine-3,4.

La quantité de base azotée tertiaire utilisée est en général 35 telle que le rapport molaire N/Co soit compris entre 0,5 et 50. Pour une

bonne mise en oeuvre de l'invention la demanderesse préconise de fixer ce rapport à une valeur comprise entre 2 et 25.

05 Selon la présente invention on fait donc réagir du monoxyde de carbone et un alcool (R_3OH) sur un ester α , β -insaturé en présence du système catalytique défini ci-avant. La réaction est conduite en phase liquide à une température généralement supérieure à 100°C, sans qu'il soit utile de dépasser 200°C, sous une pression de monoxyde de carbone d'au moins 50 bars et pouvant atteindre 1000 bars. On préfère opérer à une température de l'ordre de 130 à 180°C et sous une pression de 10 monoxyde de carbone de l'ordre de 100 à 300 bars.

Bien entendu, les conditions de pression et de température optimales seront d'autant plus sévères que la matière de départ sera moins réactive, ce qui se produit, notamment, lorsque le degré de protection stérique de la double liaison augmente.

15 On utilise du monoxyde de carbone sensiblement pur, tel qu'il se présente dans le commerce. Toutefois, la présence d'impuretés telles que du dioxyde de carbone, du méthane ou de l'azote n'est pas nuisible ; la présence de traces d'hydrogène (inférieures à 1,5 % en volume) tend à stabiliser le système catalytique.

20 Comme cela a été indiqué en tête du présent mémoire, le procédé selon la présente invention trouve une application particulière dans la synthèse d'acipates d'alkyles à partir de pentène-2 oates d'alkyles. Dans le cadre de cette synthèse il s'avère avantageux de choisir l'alcool (coréactif) qui correspond au reste alkyle de l'ester de 25 départ, le reste alkyle ayant, de préférence, 4 atomes de carbone au maximum. De bons résultats sont obtenus au départ des couples de réactifs suivants : pentène-2 oate de méthyle et méthanol, pentène-2 oate d'éthyle et éthanol.

30 Bien que le diester linéaire saturé soit obtenu avec une sélectivité élevée, on observe, toutefois la formation, en faibles proportions, de diesters saturés branchés et de l'ester saturé, produit d'hydrogénéation de la matière de départ.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois en limiter le domaine ou l'esprit.

Dans les exemples, les conventions suivantes sont utilisées.

- α/Co désigne le rapport molaire de l'ester α , β - insaturé au cobalt,
- $\alpha T \%$ désigne le nombre de moles du produit considéré pour 100 moles de diesters et d'ester saturé formées,
- $\alpha T \text{ (%)}$ désigne le nombre de moles de diesters et d'ester saturé formées pour 100 moles de matière de départ chargées,
- T ($^{\circ}\text{C}$) désigne la température en degrés celsius
- A désigne l'activité exprimée en moles de diesters et d'ester saturé formées par heure et par atome-gramme de cobalt,
- $X \text{ (%)}$ désigne le nombre de moles de diesters pour 100 moles de produits formés.
- $Y \text{ (%)}$ désigne le nombre de moles d'adipate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.
- $Z \text{ (%)}$ désigne le nombre de moles de pentanoate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.

Dans les produits formés ne sont pas inclus les composés résultant de l'isomérisation de la double liaison oléfinique. Les produits formés sont essentiellement les diesters et le pentanoate d'alkyle, ce dernier résultant de l'hydrogénération de l'ester de départ.

EXEMPLE 1 :

Dans un autoclave de 125 ml en acier inoxydable purgé sous courant d'argon, on introduit 50 mmol de crotonate de méthyle, 102 mmol de méthanol, 1 mmol de dicobalt octacarbonyle et 7,9 mmol d'isoquinoléine. L'autoclave est alors purgé par un courant de monoxyde de carbone renfermant 0,7 % en volume d'hydrogène puis on le porte à 160 $^{\circ}\text{C}$, sous une pression de 130 bars.

Après 2 heures de réaction à cette température, l'autoclave est refroidi et dégazé. Le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

. TT (%) = 77,9 ; (A = 9,7)

	RT (%)
05	. glutarate de diméthyle 77,0
	. méthyl-2 succinate de diméthyle et éthyl-2 malonate de diméthyle 18,0
	. butanoate de méthyle 5,0

EXEMPLE 2 :

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le crotonate de méthyle
10 par une quantité équivalente d'octène-2 oate de méthyle.

Les résultats obtenus sont les suivants :

. TT (%) = 37,6 ; (A = 4,7)

	RT (%)
15	. nonanedioate de diméthyle 53,2
	. diesters saturés branchés 30,0
	. octanoate de méthyle 16,8

EXEMPLE 3 :

Dans l'autoclave et selon le mode opératoire décrits ci-avant
on réalise un essai sur une charge constituée de 80 mmol d'hexène-2 oate
20 de méthyle, 200 mmol de méthanol, 0,68 mmol de dicobaltoctacarbonyle et
de 5,5 mmol d'isoquinoléine. Les résultats obtenus en deux heures de
réaction, à 160 °C, sous 130 bars et en utilisant du monoxyde de carbone
renfermant 1,2 % en volume d'hydrogène sont les suivants :

. TT (%) = 50,2 ; (A = 14,8)

	RT (%)
25	. heptanedioate de diméthyle 74,3
	. diesters saturés branchés 19,7
	. hexanoate de méthyle 5,6

EXEMPLES 4 à 8 :

30 On réalise une première série d'essais selon le mode opératoire
décrit précédemment en faisant réagir du monoxyde de carbone contenant
0,8 % (en volume) d'hydrogène sur une charge renfermant 80 mmol de
pentène-2 oate de méthyle, 200 mmol de méthanol, 0,6 mmol de
dicoualtoctacarbonyle et de l'isoquinoléine. Les conditions
35 particulières ainsi que les résultats obtenus en 2 heures de réaction à

EXEMPLES 9 à 14 - ESSAIS TEMOINS (e) à (j) :

Dans le tableau III ci-après on a rassemblé les conditions et les résultats d'une série d'essais réalisés selon le mode opératoire décrit précédemment. Dans tous les essais on a utilisé de

05 l'isoquinoléïne, au méthanol, au dicobaltoctacarbonyle et du monoxyde de carbone renfermant 0,8 % (en volume) d'hydrogène. La durée de réaction a été de 2 heures. Dans les exemples 8 à 13 on a utilisé comme matière de départ le pentène-2 oate de méthyle ; les essais témoins (e) à (j) sont réalisés au départ de pentène-3 oate de méthyle.

10 Dans le tableau III, P désigne la pression à la température de l'essai.

TABLEAU III

15

	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	: Ex.: CH ₃ OH	: Co ₂ (CO) ₈	: =/Co	: N/Co	: T°C	: P	: T% (%)	: X %	: Y %		
	: n°	: mmol	: mmol								
20	: 9	: 96	: 0,99	: 25,2	: 4,0	: 160	: 90	: 60,9	: 90,1	: 75,9	:
	: e	: 104	: 1,01	: 25,1	: 4,2	: "	: "	: 33,5	: 89,3	: 75	:
	: 10	: 100	: 0,93	: 26,7	: 4,3	: 140	: 130	: 66,0	: 94,5	: 69,6	:
	: f	: "	: 1,03	: 24,0	: 3,8	: "	: "	: 28,1	: 94,0	: 70,3	:
	: 11	: 148	: 0,41	: 122	: 3,7	: 160	: "	: 23,7	: 95,7	: 78,6	:
25	: g	: "	: 0,42	: 120	: 3,9	: "	: "	: 12,9	: 94,2	: 77,7	:
	: 12	: 102	: 1,03	: 24	: 19,4	: "	: "	: 34,9	: 85,2	: 67,2	:
	: h	: 104	: 0,98	: 25	: 20,6	: "	: "	: 9,0	: 90,1	: 79,7	:
	: 13	: 202	: 0,2	: 240	: 19,6	: 180	: 280	: 11,0	: 90,8	: 77,6	:
	: i	: 199	: "	: "	: 20,3	: "	: "	: 1,4	: 90,5	: 71,5	:
30	: 14	: 200	: 0,5	: 100	: 4	: "	: 250	: 54,5	: 93,7	: 74,5	:
	: j	: 198	: 0,495	: 101	: 4,1	: "	: "	: 32,6	: 93,3	: 75,7	:

EXEMPLE 15 :

35 Dans un réacteur de 300 ml en acier inoxydable muni d'une

turbine centrale d'agitation, chauffé et réglé électriquement on introduit un mélange constitué de 482 mmol de pentène-2 oate de méthyle, 1 050 mmol de méthanol, 3,45 mmol de dicobaltoctacarbonyle et de 27,6 mmol d'isoquinoléine. On chauffe sous balayage de monoxyde de carbone 05 renfermant 0,8 % en volume d'hydrogène jusqu'à 160 °C. La pression dans l'autoclave est maintenue à 130 bars et le débit d'alimentation du mélange gazeux est de 40 l/h (CNTP). On effectue, périodiquement, des prélevements de la masse réactionnelle que l'on analyse.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV ci-après 10 dans lequel la durée en heure indique l'intervalle de temps écoulé entre la mise en température (160 °C) et la prise de l'échantillon considéré.

On a également indiqué dans la colonne intitulée "témoin k" la valeur des divers TT (%) correspondants, obtenus lors d'un autre essai réalisé comme l'exemple 15 mais sur un mélange constitué de 700 mmol de 15 pentène-3 oate de méthyle, 1 525 mmol de méthanol, 40 mmol d'isoquinoléine et 5 mmol de dicobaltoctacarbonyle.

TABLEAU IV

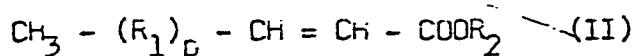
20	: PRÉLEVEMENT : DUREE :			EXEMPLE 15			: Témoin k :	
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: n°	: (h)	: X (%)	: Y (%)	: TT (%)	: TT (%)	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
25	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: 1	: 0,5	: 95,9	: 79,3	: 18,6	: 6,3	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: 2	: 1	: 95,2	: 78,0	: 34,5	: 13,1	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
30	: 3	: 2	: 93,7	: 75,3	: 58,4	: 28	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: 4	: 3	: 93,7	: 75,2	: 75,2	: 45	: _____	: _____
	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____
	: 5	: 4	: 93,3	: 74,2	: 88,3	: 60,7	: _____	: _____
35	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____	: _____

REVENDICATIONS

1^o - Procédé de préparation de diesters saturés linéaires de formule :



05 par réaction, en phase liquide, du monoxyde de carbone et d'un alcool (R_3OH) sur un ester α , β -insaturé de formule :



dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkylène, ayant au maximum 20 atomes de

10 carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,

- R_2 représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle,

15 - p est égal à zéro ou à un,

et - R_3 à la signification donnée pour R_2 , R_3 et R_2 pouvant par ailleurs être identiques ou différents, en présence d'un catalyseur métallique, choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les composés du cobalt, et d'une base azotée tertiaire.

20 2^o - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 100 et 200°C et, de préférence entre 130 et 180°C.

3^o - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 50 et 1000 bars et, de préférence entre 100 et 300 bars.

4^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester α , β -insaturé est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle R_1 est un radical $-(CH_2)_n-$, n étant un entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 6, pouvant comporter 1 ou 2 substituants méthyle et R_2 a la signification donnée dans la revendication 1.

5^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester α , β -insaturé est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle R_1 a la signification donnée dans la revendication 1 ou 4 et R_2 est un radical alkyle ayant

au maximum 4 atomes de carbone.

6^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester α , β -insaturé est choisi parmi les pentène-2 oates d'alkyles dont le groupe alkyle renferme au maximum 4 atomes de carbone.

7^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base azotée tertiaire est choisie parmi les hétérocycles azotés formés de 5 à 6 chainons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou 10 alcoxy ayant au maximum 4 atomes de carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas échéant, être soudués à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles, dont le pK_a 15 est compris entre 3 et 10.

8^o - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la base azotée tertiaire est choisie parmi les hétérocycles azotés à 6 chainons et de pK_a compris entre 4 et 7.

9^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'ester α , β -insaturé et le cobalt est compris entre 10 et 1000 et, de préférence entre 20 et 300.

10^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'alcool et l'ester 25 α , β -insaturé est compris entre 1 et 10 et de préférence entre 2 et 5.

11^o - Procédé selon l'une quelconque des revendications, caractérisé en ce que le rapport molaire entre la base tertiaire azotée et le cobalt est compris entre 0,5 et 50 et, de préférence entre 2 et 25.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	US-A-2 801 263 (R.H.HASEK) *Colonne 2, lignes 38-72; colonne 3, lignes 1-26, lignes 29-52; colonnes 7-8; revendications 1,5,6*	1,2,3,6	C 07 C 69/34 C 07 C 67/38 C 07 C 69/42 C 07 C 69/44
A	EP-A-0 010 581 (BASF) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 07 C 69/00 C 07 C 67/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 02-03-1983	Examinateur KINZINGER J. M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	